云 南 植 物 研 究 1987; 9(4): 503—504
Acta Botanica Yunnanica

硬毛夏枯草的新三萜——夏枯草酸

浦湘渝 周 俊

(中国科学院昆明植物研究所，昆明)

关键词 硬毛夏枯草；三萜；夏枯草酸

硬毛夏枯草（*Prunella hispida* Benth.）系唇形科夏枯草属植物。该植物具清肝，散结等功效，在民间广泛作为夏枯草的代用品，其化学成分未见报道。本文报道从大理州采集的硬毛夏枯草的乙醚提取物中分离到的四个化学成分：β-谷甾酸〔Ⅱ〕，白桦酯酸〔Ⅲ〕，熊果酸〔Ⅳ〕和夏枯草酸〔Ⅰ〕。经光谱分析和化学方法证明，〔Ⅰ〕的结构为1，2-2α-dihydroxy ursolic acid，系一新的三萜化合物。

化合物〔Ⅰ〕为无色精细结晶，mp 222—223°C，对Lieberman反应显紫红色，证明为三萜类化合物[1]，其质谱裂解出现的基峰为m/e 248，并有丰度较大的碎片离子峰m/e 203，189，133，这一系列的碎片离子是五环三萜12-烯-28-乌苏酸和12-烯-28-齐墩果酸类型化合物经反Diles重排以及继续裂解后的特征碎片峰，示化合物〔Ⅰ〕为12-烯五环三萜类型化合物，并且在D/E环上除C-28羧基外，不存在其它取代基因。观察〔Ⅰ〕的核磁共振氢谱，在δ 2.60有偶合常数 J = 11Hz的双重峰出现，这是12-烯-乌苏酸型化合物C_{18}-H的共振信号，也是与12-烯-齐墩果酸型化合物的主要判别依据之一，说明化合物〔Ⅰ〕为12-烯-乌苏酸的衍生物。〔Ⅰ〕的红外光谱在3440cm^{-1}有羟基的吸收，经乙酰化后得三乙酸酯〔Ⅴ〕。〔Ⅴ〕的红外光谱中羟基吸收峰消失，其核磁共振谱在δ 1.95，2.08，2.12，有三个乙酰基信号，且同碳质子的共振信号分别出现在δ 4.25（1H，d，J = 3.8Hz，C_1-Hβ），δ 4.97（1H，dd J = 3.8Hz，8Hz，C_2-Hβ）和4.18（1H，d，J = 8Hz，C_3-Hα），从同碳质子信号的峰形及偶合常数分析，即可确定〔Ⅰ〕中的三个羟基处于A环上的C_1，C_2和C_3位，并且其结构为1α，2α和3β羟基。根据以上数据，证明化合物〔Ⅰ〕为1，2-2α-dihydroxy ursolic acid，命名为夏枯草酸，系一新的天然存在的三萜化合物。

化合物〔Ⅱ〕，mp 158—159°C，IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400，2950，1640，1445，1375，1040，970。与标准品β-谷甾醇的红外光谱及薄层层析对照均一致，故定为β-谷甾醇。

化合物〔Ⅲ〕，mp 296—297°C，$C_{30}H_{48}O_3$，IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}，3450（OH），3060（C=C），2950，1690（COOH），1640（C=C），1450，1370，1240，1190，1045，885。其中3060，1640，885为末端双键的特征吸收峰。^{1}H NMR（C_5D_5N）δ：0.83，

1986-08-13收稿

Ⅳ Ⅲ Ⅰ

1.02, 1.23 (9H, s, $CH_3\times 3$), 1.069 (6H, s, $CH_3\times 2$), 1.89 (3H, s, 末端双键甲基), 2.58 (1H, C_{18}-H), 3.46 (1H, C_3-αH), 4.78, 4.94 (2H, dd >C=C<)。MS (m/e): (M^+456), 438 ($M-H_2O$), 411 (M-COOH), 248, 207, 189, 175。根据以上数据，与文献一致，定为白桦酯酸[2]。

化合物Ⅳ, mp 284°C, $C_{30}H_{48}O_3$, IR_{max}^{KBr} cm^{-1}: 3440 (OH), 2940, 1700—1690 (COOH), 1460, 1370, 1030, 998, MS (m/e): (M^+ 456), 438 ($M-H_2O$), 411 (M-COOH), 248, 203, 189, 175, ^1H NMR (C_5D_5N) δ: 1.25 (6H, s, $CH_3\times 2$), 1.07 (6H, s, $CH_3\times 2$), 1.03 (3H, s, CH_3) 1.005 (3H, s, d, CH_3, J = 6Hz), 0.945 (3H, s, d, J = 6Hz, CH_3), 2.64 (1H, d, C_{18}-H, J = 11Hz), 3.46 (1H, t, J = 8Hz, C_3-αH), 5.5 (1H, t, J = 3.5 Hz, C_{12}-H), 与标准品熊果酸的红外光谱及薄层层析、^1H NMR对照均完全一致，故定为熊果酸[3]。

参 考 文 献

1 Chandel R S. *Phytochemistry* 1980; 19: 1889—1904

2 Pakrashi S C, Bhattacharyya J, Mookerjee S et al. *Phytochemistry* 1968; 7:461—466

3 David T Coxon, John W Wells. *Phytochemistry* 1980; 19:1247—1248

A NEW TRITERPENOID COMPOUND OF PRUNELLA HISPIDA

Pu Xiangyu, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract A new triterpenoid compound have been isolated from *Prunella hispida* Benth. Based on chemical reaction and spectral evidence, the structure of triterpenid compound is 1,2-2α-dihydroxy usolic acid, and named ursolic acid.

Key words *Prunella hispida*; Triterpenoid; 1, 2-2α-dihydroxy ursolic acid